

**Multilayer granular material, process for the preparation thereof, and the use thereof**

**Patent number:** DE3906478  
**Publication date:** 1990-09-13  
**Inventor:** ZEH BERNHARD ING (CH)  
**Applicant:** INVENTA AG (CH)  
**Classification:**  
- **International:** B29B9/06; C08J3/12  
- **European:** C08J3/12  
**Application number:** DE19893906478 19890301  
**Priority number(s):** DE19893906478 19890301

**Abstract of DE3906478**

The invention relates to a multilayer granular material comprising various thermoplastic polymer types, at least some of which are mutually incompatible, where the incompatible thermoplastic polymer types are bonded by a thermoplastic, polymeric adhesion layer which is at least partly compatible with the polymer types to be bonded. The adhesion layer comprises, in particular, functionalised olefin homopolymers or copolymers or blends thereof. The granular material according to the invention is suitable for the production of mouldings having particularly good impermeability to oxygen and motor fuels and having high heat distortion resistance and puncture resistance.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 39 06 478 C 2

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 J 3/12  
B 29 B 9/06

②① Aktenzeichen: P 39 06 478.6-43  
②② Anmeldetag: 1. 3. 89  
④③ Offenlegungstag: 13. 9. 90  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 11. 3. 93

DE 39 06 478 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Ems-Inventa AG, Zürich, CH

⑦④ Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:

Zeh, Bernhard, Ing. (HTL), Trimmis, CH

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 33 73 222  
EP 00 15 556

⑤④ Mehrschichtiges Granulat, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

DE 39 06 478 C 2

Die Erfindung betrifft ein mehrschichtiges Granulat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

Es ist bekannt, miteinander unverträgliche Polymere mit Hilfe von Additiven, welche die Verträglichkeit verbessern, zu verarbeiten (vgl. die US-PSen 30 93 255, 33 73 222). Die US-PS 38 73 667 beschreibt ein Herstellungsverfahren für derartige Blends, die als homogen bezeichnet werden.

Die EP 00 15 556 beschreibt ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von gereckten geformten Gegenständen aus einem Gemisch von unverträglichen Polymeren, wobei eines davon ein Polyolefin ist, mit einem Alkylcarboxyl-substituierten Polyolefin. Derartige Schmelzgemische, deren heterogener Zustand nach Möglichkeit nicht mehr beispielsweise durch weiteres Mischen geändert werden soll, bieten jedoch keine Garantie, daß das substituierte Polyolefin alle Teilchen der nichtkontinuierlichen Phase, die als eine Vielzahl dünner und im wesentlichen zweidimensionaler paralleler oder überlappender Materialschichten bzw. laminarer Domänen von 0,5 bis 50 µm Dicke beschrieben werden, hinreichend umhüllt und damit zur Polyolefinmatrix verträglich macht.

Es ist ferner bekannt, daß durch Koextrusion verschiedener Polymerer Folien, Platten, Rohre, Kabelummantelungen und Hohlkörper hergestellt werden können. Derartige Formkörper erhalten durch den Prozeß der Koextrusion multifunktionelle Eigenschaften, wie eine gute Barrierewirkung gegen verschiedene Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase, oder eine bessere Wärmeformbeständigkeit bei gleichzeitig guten Barriereigenschaften. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Verbund zwischen den Polymerschichten, der durch mechanische Verankerung möglich ist oder eine Verträglichkeit der Polymeren erforderlich macht. Diese bekannten Verfahren haben jedoch den Nachteil hoher Investitionskosten. Sehr große Hohlkörper lassen sich derzeit noch nicht großtechnisch herstellen.

Die Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines Granulats aus verschiedenen zumindest teilweise unverträglichen Polymeren, wobei die Schichten der Granulatteilchen trotz der Unverträglichkeit der Polymertypen eine ausgezeichnete Verbundhaftung zeigen.

Diese Aufgabe wird durch das Granulat des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die Erfindung beruht demgemäß auf der Feststellung, daß ein mehrschichtiges Granulat aus verschiedenen, zumindest teilweise unverträglichen thermoplastischen Polymertypen herstellbar ist, wobei die unverträglichen thermoplastischen Polymertypen durch eine thermoplastische, mit den zu verbindenden Polymertypen mindestens teilverträgliche polymere Haftschrift fest miteinander verbunden sind.

Vorzugsweise besteht die Haftschrift aus einem funktionalisierten Olefinhomo- oder Copolymeren oder einer Mischung davon. Diese funktionalisierten Olefinhomo- und -copolymeren können beispielsweise aus Olefinen, insbesondere alpha-Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bestehen, wobei sich die Olefincopolymeren vorzugsweise aus Ethylen und einem oder mehreren alpha-Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen zusammensetzen, wie Propylen, Buten-1, Hexen-1 oder Octenen als Comonomeren. Vorzugsweise beträgt der Schmelzindex, gemessen bei 91°C 0,1 bis 30 g/10 Minuten, insbesondere 0,4 bis 4,0 g/10 Minuten.

Die Olefinhomo- und -copolymeren tragen funktionelle Gruppen, welche beispielsweise mit Hydroxyl oder Aminogruppen zu reagieren vermögen, vorzugsweise sauer wirkende Gruppen, wie Carboxylgruppen oder Säureanhydridgruppen. Die Einführung dieser Gruppen in die Olefinhomo- und -copolymeren kann durch Aufpfropfen oder durch Einbau in das Grundgerüst erfolgen, beispielsweise unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure oder Methacrylsäure als Copolymere. Es können auch Gemische dieser Homo- und Copolymeren verwendet werden, wobei die sauren Gruppen teilweise durch geeignete Kationen neutralisiert sein können. Zum Pfropfen werden Maleinsäure und/oder Fumarsäure und zum Einpolymerisieren Acrylsäure und Derivate davon bevorzugt.

Handelsübliche Typen dieser Copolymeren enthalten die funktionellen Gruppen in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere von 0,3 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Olefinhomo- oder -copolymer. Bevorzugt eingesetzt werden Copolyolefine aus Ethylen und Propylen mit einem Propylenanteil von 15 bis 40 Gew.-%, die mit Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid funktionalisiert worden sind.

Die sauren Gruppen können ganz oder teilweise neutralisiert sein, beispielsweise mit Na<sup>+</sup>, Zn<sup>++</sup> oder dergleichen, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% und ganz bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mono- oder Copolyolefin.

Ferner können Mischungen aus modifizierten und nichtmodifizierten Haftvermittlermaterialien verwendet werden.

Die in der erfindungsgemäßen Granulaten als Haftschriften eingesetzten funktionalisierten Olefinhomo- oder -copolymeren sind bekannte Materialien.

Die unverträglichen thermoplastischen Polymertypen bestehen insbesondere aus Polyamiden, Polyestern, Polyolefinen, polymeren fluorierten Kohlenwasserstoffen, Copolymeren oder Blends davon. Auch Polyoxymethylene und Polyacetale sowie Copolymere und Blends davon kommen in Frage. Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Granulaten durch Haftschriften unverträgliche thermoplastische Polymertypen verbunden, die aus Polyamiden und Polyolefinen sowie Copolymeren oder Blends davon, Polyestern und Polyolefinen sowie Copolymeren oder Blends davon oder Polyamiden und Polyestern sowie Copolymeren oder Blends davon bestehen. Bei diesen genannten Kombinationen von unverträglichen Polymertypen, die durch Haftschriften verbunden sind, handelt es sich vorzugsweise um solche, deren mechanische und chemische Eigenschaften sich ergänzen.

Die unverträglichen thermoplastischen Polymertypen können übliche Additive und Füllstoffe enthalten.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Granulat aus einem dreischichtigen Granulat aus einem unverträglichen thermoplastischen Polymertyp als Kern, einer Haftschrift und einer Hülle aus einem anderen unverträglichen thermoplastischen Polymertyp, wobei insbesondere der die

Hülle bildende unverträgliche thermoplastische Polymertyp aus einem Polyolefin, einem Copolymeren oder einem Blend davon besteht. Natürlich können die erfindungsgemäßen Granulate auch mehr als dreischichtig sein, wobei sich jeweils eine Schicht aus einem unverträglichen thermoplastischen Polymertyp an eine die unverträglichen Polymertypen verbindende Haftschrift anschließt.

Die erfindungsgemäßen Granulate können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, indem Schichten aus den zumindest teilweise unverträglichen Polymertypen und den die Haftschriften bildenden Materialien hergestellt werden, worauf diese Schichten unter solchen Bedingungen vereinigt werden, daß festhaftende Lamine erhalten werden, beispielsweise durch Einwirkung von Wärme und Druck. Die erhaltenen Schichtgebilde werden dann in üblicher Weise zu Granulaten zerkleinert, wobei jedoch auch größere Teile als Granulate gegebenenfalls als Formmaterialien eingesetzt werden können.

Vorzugsweise erfolgt das Verformen durch Extrudieren und insbesondere durch eine Koextrusion, beispielsweise in der Weise, daß man die Komponenten separat aufschmilzt, die Schmelzen in einem Koextrusionswerkzeug in bekannter Weise derart schichtet, daß beispielsweise am Austritt des Koextrusionswerkzeuges ein Strang mit einem Kern aus einem Polymeren und einer Umhüllung aus einem zweiten, zum Kern unverträglichen Polymeren und zwischen Kern und Umhüllung ein drittes Polymeres, welches die Verbundhaftung der beiden miteinander unverträglichen Polymeren bewirkt, erscheint. Dieser polymere Schmelzstrang wird dann nach dem Erstarren in bekannter Weise granuliert, beispielsweise durch Schneiden, es kann jedoch auch ein Heißabschlag direkt an der Düsenplatte erfolgen.

In dem erfindungsgemäßen Granulat sind an sich miteinander unverträgliche thermoplastische Polymertypen durch dazwischen liegende Haftschriften fest verbunden.

Dieses Granulat kann zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden, beispielsweise durch Extrusion, Spritzgießen, Rotationsgießen oder Blasverformen, wobei dem Granulat noch weitere verträgliche Polymeren zur Herstellung von Formkörpern zugemischt werden können.

Die unter Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Granulate erhaltenen Formkörper sind multifunktionell, wobei die Funktionalitäten sowohl durch das verwendete Kern- als auch durch das Hüllmaterial bestimmt werden.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Granulate besteht darin, daß das Mengenverhältnis der unverträglichen polymeren Komponenten in einem weiteren Schmelzdurchgang, vorzugsweise bei der Verarbeitung, in beliebiger Weise durch Zumischen einer der Komponenten oder eines mit ihr verträglichen weiteren Polymeren verändert und dem Eignungsprofil der Fertigteile angepaßt werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polymere, das die Hüllschicht bildet, zugemischt.

Formkörper, die auf bekannte Weise durch Extrusion, Spritzgießen oder Rotationsgießen aus dem erfindungsgemäßen Granulat hergestellt werden, zeigen überraschenderweise sehr gute Sperrwirkung gegen Flüssigkeiten, Gase oder Dämpfe, obwohl sie in der Regel keinen durchgehenden mehrschichtigen Aufbau zeigen. So ist die Permeabilität von Kohlenwasserstoffen, besonders Super-Kraftstoffen und Benzin um mehr als das Zehnfache geringer als im Falle von Folien aus Hochdruck-Polyethylen, wie es für Tanks und Behälter verwendet wird.

Gegenüber Sauerstoff zeigen Folien, die aus dem erfindungsgemäßen Granulat hergestellt wurden, eine stark erhöhte Barrierewirkung.

Es ist ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Granulats, daß die unverträglichen Polymeren ganzflächig vom Polymeren umgeben sind, das die Verträglichkeit verbessert und daß dieser Vorteil auch bei der Weiterverarbeitung auf die Formkörper übertragen wird. Damit wird im Gegensatz zu einer "wilden" Verteilung, die normalerweise beim Mischen mehrerer Komponenten entsteht, die optimale Voraussetzung für die Verbundhaftung aller Partikel geschaffen.

Deshalb kann zum Beispiel ein Formkörper nicht nur gegenüber einem Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), sondern auch gegenüber dem Material gemäß der EP 00 15 556 eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit nachgewiesen und eine erhöhte Durchstoßkraft gemessen werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

Auf einer Koextrusionsanlage wurde in einem Extruder A ein aus PA6 und PA12 im Gewichtsverhältnis 84 : 16 bestehendes Copolyamid der Firma Ems Chemie, vom Typ GRILON CR9, in einem Extruder B ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polyethylen der Fa. Mitsui vom Typ ADMER L 2000 und in einem Extruder C ein Niederdruckpolyethylen der Fa. Dow Chemical von Typ PE 150 aufgeschmolzen.

Die drei aufgeschmolzenen Materialien wurden in einem Koextrusionswerkzeug in einem Gewichtsverhältnis 80 : 10 : 10 zusammengeführt und so geschichtet, daß das Copolyamid als Kernmaterial, das Polyethylen als äußere Umhüllung und das gepropfte Polyethylen als Haftvermittlerschicht zwischen Kern und der äußeren Umhüllung das Werkzeug als Rundstrang vom 3 mm Durchmesser verließen. Dieser Rundstrang wurde in Wasser abgekühlt und anschließend nach bekanntem Verfahren mit 2,5 mm Länge granuliert.

Dieses Granulat wurde in Mengen von a) 25% und b) 40% zum Polyethylen Typ 150 der Fa. Dow Chemical zugemischt und zu Blasfolien nach bekanntem Verfahren verarbeitet. An den Folien wurden sowohl die Permeation von Bleifrei-Superkraftstoff nach eigener Methodik, als auch die Durchstoßfestigkeit nach DIN 53373 und 53443 gemessen.

#### Beispiel 2

Auf einer Koextrusionsanlage wurde in einem Extruder A das Copolyamid aus Beispiel 1 der Fa. Ems Chemie, in einem Extruder B ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polyethylen vom Typ ADMER L 2100 der Fa.

Mitsui und in einem Extruder C ein Hochdruckpolyethylen vom Typ LUPOLEN 4261A der Firma BASF aufgeschmolzen und im Gewichtsverhältnis 80 : 10 : 10 in einem Koextrusionswerkzeug nach bekanntem Verfahren so geschichtet, daß das Copolyamid als Kernmaterial, das gepfropfte Polyethylen als Zwischenschicht zu C das Werkzeug als Rundstrang von 3 mm Durchmesser verließen. Dieser Rundstrang wurde in Wasser abgekühlt und nach bekannten Verfahren mit 2,5 mm Länge granuliert.

Dieses Granulat wurde anschließend in einer Menge von 25% zu HDPE vom Typ LUPOLEN 4261A der Fa. BASF zugemischt und zur Blasfolien nach bekanntem Verfahren extrudiert. An Folienstreifen gleicher Dicke wurde die Durchstoßfestigkeit nach DIN 53373 und 53443 und die Permeation von Bleifrei-Superkraftstoff gemessen und mit normalen HDPE und mit Material nach EP 0 015 556 aus dem Stand der Technik verglichen.

### Beispiel 3

Analog dem Vorgehen in Beispiel 2 wurden Polyamid 6 vom Typ GRILON A 28NZ der Fa. Ems-Chemie, ADMER L2100 und LUPOLEN 4261A im Gewichtsverhältnis 80 : 10 : 10 koextrudiert.

Die nach den vorstehenden drei Beispielen erhaltenen Blasfolien waren in hohem Ausmaße gegenüber Sauerstoff und Motortreibstoffen undurchlässig und besaßen eine hohe Wärmeformbeständigkeit und Durchstoßfestigkeit und die Durchstoßfestigkeit und Permeation von Bleifrei-Superkraftstoff ermittelt.

Die Ergebnisse gehen aus den folgenden Tabellen 1 bis 4 hervor.

Tabelle 1

Durchstoßtest an Filmen von 100 µm Dicke

Penetrations-Arbeit bei -40°C in Nm/Penetrationsweg bei -40°C in mm

	Beispiel 1a	1b	Vergleich PE 150
Gew.-Anteil % erfindungsgem. Granulat	25	40	0
Gew.-Anteil % PE	75	60	100
Penetrationsarbeit, Nm	0,22	0,10	1,16
Penetrationsweg, mm	5,50	4,40	10,6

Tabelle 2

Durchstoßtest an Filmen von 100 µm Dicke

Penetrations-Arbeit (-40°C) in Nm, Penetrationsweg (-40°C) in mm

	Beispiel 2	3	Vergleich Lupolen 4261	EP 00 15 556
Gew.-Anteil % erfindungsgem. Granulat	25	25	0	0
Gew.-Anteil % PE	75	75	100	0
Penetrationsarbeit, Nm	0,22	0,11	0,23	0,06
Penetrationsweg, mm	0,54	0,38	0,64	0,10

Tabelle 3

Permeation von bleifreiem Superkraftstoff durch Filme von 100 µm Dicke und 5024 mm<sup>2</sup>

Gewichtsverlust bei 23°C

	Beispiel 1a	1b	Vergleich PE 150	EP 00 15 556
Gew.-Anteil % erfindungsgem. Granulat	25	40	0	—
Gew.-Anteil % PE	75	60	100	—
Gew.-Verlust Kraftstoff, g/m <sup>2</sup> d	130	0	550	60

Tabelle 4

Permeation von bleifreiem Superkraftstoff durch Filme von 100 µm Dicke und 5024 mm<sup>2</sup>

	Beispiel 2	3	Vergleich Lupolen 4261	5
Gew.-Anteil % erfindungsgem. Granulat	25	25	—	
Gew.-Anteil % PE	75	75	100	10
Gew.-Verlust Kraftstoff, g/m <sup>2</sup>	182	56	264	

## Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Granulat aus verschiedenen, zumindest teilweise unverträglichen thermoplastischen Polymertypen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unverträglichen thermoplastischen Polymertypen durch eine thermoplastische, mit den zu verbindenden Polymertypen mindestens teilverträgliche polymere Haftschiicht verbunden sind. 15
2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschiicht aus einem funktionalisierten Olefinhomo- oder -copolymeren oder einer Mischung davon besteht. 20
3. Granulat nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschiicht aus einem Olefinhomo- oder -copolymeren aus Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und die Olefincopolymeren aus 2 oder mehreren der genannten Monomeren und insbesondere aus Ethylen und Olefinen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere alpha-Olefinen, vorzugsweise Ethylen und Propylen, bestehen. 25
4. Granulat nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschiicht aus einem Olefinhomo- oder -copolymeren oder Mischungen davon besteht, wobei die funktionellen Gruppen aus sauren Gruppen bestehen, welche auf die Olefinhomo- oder -copolymeren aufgepfropft sind und/oder in diesen als Kettenglieder enthalten sind. 30
5. Granulat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefinhomo- oder -copolymer einpolymerisierte und/oder aufgepfropfte Monomereinheiten mit Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen enthält. 35
6. Granulat nach den Ansprüchen 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere der Haftschiicht ein Copolymeres aus Ethylen und höheren alpha-Olefinen, insbesondere Propylen, Buten-1, Hexen-1 und/oder Octenen ist, und insbesondere mit Maleinsäure gepfropft ist. 40
7. Granulat nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die unverträglichen thermoplastischen Polymertypen aus Polyamiden, Polyestern, Polyolefinen, polymeren fluorierten Kohlenwasserstoffen, Polyacetalen, Polyoxyalkylen, Copolymeren oder Blends davon bestehen. 45
8. Granulat nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die Haftschiicht verbundenen unverträglichen thermoplastischen Polymertypen aus Polyamiden und Polyolefinen oder Copolymeren oder Blends davon, Polyestern und Polyolefinen oder Copolymeren oder Blends davon, oder Polyamiden und Polyestern oder Copolymeren oder Blends davon bestehen. 50
9. Granulat nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die unverträglichen thermoplastischen Polymertypen übliche Additive und Füllstoffe enthalten. 55
10. Granulat nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein dreischichtiges Granulat aus einem unverträglichen thermoplastischen Polymertyp als Kern, einer Haftschiicht und einer Hülle aus einem anderen unverträglichen thermoplastischen Polymertyp besteht. 60
11. Granulat nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der die Hülle bildende unverträgliche thermoplastische Polymertyp aus einem Polyolefin, einem Copolymeren oder einem Blend davon besteht. 65
12. Verfahren zur Herstellung von Granulaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest teilweise unverträgliche thermoplastische Polymertypen und thermoplastische polymere Haftschiichtmaterialien gemäß den vorstehenden Ansprüchen zu Schichten verformt, die gebildeten Schichten aus unverträglichen thermoplastischen Polymertypen mit den Haftschiichten verbunden und die erhaltenen Gebilde zu Granulaten zerkleinert werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verformung durch Extrudieren durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Verformen durch Koextrusion durchgeführt wird.
15. Verwendung der Granulate gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Formkörpern.

- Leerseite -